

⑤

Int. Cl. 2:

C 01 B 33-24

⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 23 44 773 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 44 773

⑫

Aktenzeichen: P 23 44 773.6-41

⑬

Anmeldetag: 5. 9. 73

⑭

Offenlegungstag: 27. 3. 75

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

—

⑳

Bezeichnung:

Herstellung von Wollastonitkristallen

㉑

Anmelder:

Kabushiki Kaisha Osaka Packing Seizosho, Osaka (Japan)

㉒

Vertreter:

Riebling, G., Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8990 Lindau

㉓

Erfinder:

Kubo, Kazuhiko, Gifu (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DI 23 44 773 A1

⑩ 3.75 509 813/480

16/70

DR.-ING. G. RIEBLING
PATENTANWALT

2344773

An das
Deutsche Patentamt
8000 München 2

Mein Zeichen
K 287-14/ko
Bitte in der Antwort wiederholen

Ihre Nachricht vom

899 Lindau (Bodensee)
Rennerle 10 · Postfach 3160

3. Sept. 1973

Kabushiki Kaisha Osaka Packing Seizosho
121, 1-chome, Daikoku-cho, Naniwa-ku, Osaka-shi/Japan

Herstellung von Wollastonitkristallen

Diese Erfindung betrifft Produkte aus Wollastonitkristallen und die Herstellung derselben. Insbesondere betrifft die Erfindung neuartige und nützliche Agglomerate von Wollastonit-Kristallen; geformte Produkte, die aus den obigen Agglomeraten bestehen; wässrige Dispersion der Agglomerate zum Herstellen der geformten Produkte; und ein Verfahren für das Herstellen dieser Wollastonit-Produkte.

509813/0480

- 2 -

Fernschreiber:
05 4374

Sprechzeit:
nach Vereinbarung

Bankkonten:
Bayer. Vereinsbank Lindau (B) Nr. 1582
Bayer.Hypothesen-u.Wechsel -Bank Lindau (B) Nr. 278920

Postcheckkonto:
München 29525-809

Wie im Fachgebiet bekannt, weisen geformte, aus Wollastonit-Kristallen bestehende Produkte ausgezeichnete Eigenschaften auf, die bei hohen Temperaturen von über 1.000°C keine Verschlechterung zeigen. Deshalb wird von den Produkten erwartet, als thermische Isolations-Materialien, feuerfeste Stoffe etc. brauchbar zu sein, aber es ist noch kein zweckmässiges Verfahren zum Herstellen derselben vorgeschlagen worden.

In einem bekannten Verfahren werden geformte Produkte aus Wollastonit-Kristallen hergestellt durch Formen eines Gemisches aus natürlichen oder synthetischen Wollastonit-Kristallen und einem Ton, der als ein Bindemittel in eine gewünschte Form dient und das Brennen des erhaltenen, geformten Körpers. Nach dem obigen Verfahren ist es unmöglich, geformte Produkte von leichtem Gewicht zu erlangen, die z.B. als thermische Isolations-Materialien brauchbar sind und ferner macht das Brennen, welches nach dem Arbeitsgang des Formens ausgeführt werden muss, um ein Produkt mit ausreichender, mechanischer Festigkeit zu erhalten, das Verfahren kompliziert und beeinträchtigt die dimensionale Formfestigkeit des End-Produktes.

Der Erfinder der vorliegenden Erfindung hat vorher ein Verfahren zum Herstellen von geformten Produkten leichten Gewichtes aus Wollastonit-Kristallen vorgeschlagen, welches

gekennzeichnet ist durch das Brennen einer leichten, geformten Masse aus Xonotlit-Kristallen, um die Xonotlit-Kristalle zu Wollastonit-Kristallen umzuwandeln. Nach diesem Verfahren macht jedoch der für die Herstellung der geformten Masse aus Xonotlit-Kristallen wesentliche Vorgang des Brennens das Verfahren bezüglich der thermatischen Wirtschaftlichkeit nachteilig und legt Begrenzungen auf die Grösse des geformten Produktes auf, speziell auf seine Dicke, da Schwierigkeiten beim Umwandeln von Xonotlit-Kristallen in Wollastonit-Kristalle gleichmässig durch das Innere des geformten Produktes einer grossen Abmessung oder Dicke verbleiben.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht darin, Agglomerate aus Wollastonit-Kristallen vorzusehen, welche leicht in einem wässerigen Medium dispergierbar sind, um eine wässerige Dispersion davon herzustellen und welche eine spezifische Aktivität an den Tag legen, die in der Lage ist, ein geformtes Wollastonit-Produkt von leichtem Gewicht herzustellen, das ausreichende mechanische Festigkeit aufweist, wenn es in der Anwesenheit von Wasser geformt und getrocknet wird, weshalb keine Notwendigkeit besteht, Bindemittel zu verwenden oder einen Brennvorgang bei der Herstellung geformter Produkte anzuwenden.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Herstellungs-Verfahren von Agglomeraten aus Wollastonit-Kristallen

vorzusehen, die die obigen Eigenschaften aufweisen.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine wässrige Dispersion der Agglomerate aus Wollastonit- Kristallen vorzusehen, welche zu einem geformten Wollastonit-Produkt von leichtem Gewicht hergestellt werden können, das ausgezeichnete mechanische Festigkeit lediglich durch Formen und Trocknen aufweist.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen eines geformten Produktes aus Wollastonit- Kristallen vorzusehen, welches die obigen Nachteile bei den bekannten Verfahren überwindet.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines geformten Produktes vorzusehen, das in seinem inneren Durchweg aus Wollastonit-Kristallen gleichmässig besteht und ausgezeichnete mechanische Festigkeit mit der Eigenschaft eines leichten Gewichtes aufweist.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines geformten Wollastonit-Produktes mit einer ausgezeichneten mechanischen Festigkeit und einem hohen Grad von dimensionaler Formfestigkeit vorzusehen.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines geformten Produktes aus Wollastonit-Kri-

stallen vorzusehen, das eine gewünschte Form und genaue Abmessungen aufweist.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines geformten Produktes aus Wollastonit-Kristallen vorzusehen, welches es bei der Verwendung verschiedener Zusätze möglich macht, die Eigenschaften desselben zu verbessern.

Diese und andere Aufgaben der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung hervorgehen.

Das Agglomerat aus Wollastonit-Kristallen weist in der vorliegenden Erfindung eine im wesentlichen sphärische Schalen-Konstruktion auf, die einen Durchmesser von bis zu 150μ besitzt und eine Schale enthält und einen davon definierten inneren Raum, wobei die Schale aus Wollastonit-Kristallen hergestellt ist, die wenigstens 50 Gewichts-Prozente B-Wollastonit-Kristalle enthalten, die dreidimensional miteinander verschachtelt sind.

Nach den Forschungen des Erfinders der vorliegenden Erfindung ist festgestellt worden, dass die obigen Agglomerate aus Wollastonit-Kristallen leicht und gleichmäßig in einem wässrigen Medium dispergiert werden können, um eine wässrige Dispersion davon herzustellen, und dass die sich daraus er-

gebende wässrige Dispersion zu einem geformten Produkt hergestellt werden kann, das ausgezeichnete mechanische Festigkeit aufweist, lediglich durch Formen und Trocknen, ohne Verwenden eines bindenden Materials oder ohne einen darauf folgenden Brennvorgang. Das sich daraus ergebende geformte Produkt besteht aus zahlreichen Agglomeraten, die miteinander verbunden sind. Da ein solches, das geformte Produkt bildende Agglomerat, von niedriger Fülldichte ist, ist es nach der vorliegenden Erfindung möglich, geformte Produkte leichten Gewichtes aus Wollastonit-Kristallen herzustellen, die über einen weiten Bereich variierende Fülldichten aufweisen unter welchen jene mit einer Fülldichte von weniger als $0,45 \text{ g/cm}^3$, insbesondere weniger als $0,3 \text{ g/cm}^3$, als thermische Isolations-Materialien brauchbar sind. Überdies können die geformten Produkte aus Wollastonit-Kristallen mit verschiedenen Formen und Abmessungen mit einem hohen Grad von dimensionaler Formfestigkeit erhalten werden, da der Brennvorgang nach dem Formarbeitsgang unnötig ist. Ferner können der wässrigen Dispersion der Agglomerate aus Wollastonit-Kristallen mehrere Zusätze zugesetzt werden, wodurch die Eigenschaften der davon erhaltenen schliesslichen geformten Produkte nach der Art der verwendeten Zusätze verbessert werden können.

Die Agglomerate aus Wollastonit-Kristallen sind in der vorliegenden Erfindung von einer im wesentlichen sphärischen

Schalen-Konstruktion, die einen Durchmesser von bis zu 150 μ aufweist. Wenn die Agglomerate Durchmesser von über 150 μ aufweisen, wird die mechanische Festigkeit der davon erhaltenen geformten Produkte verringert. Vorzugsweise sind die Durchmesser der Agglomerate in dem Bereich von 3 - 150 μ , wobei der Bereich von 30 - 90 μ am bevorzugtesten ist. Die Durchmesser von in der Beschreibung und den Ansprüchen angegebenen Agglomeraten werden mittels Besichtigung durch ein optisches Mikroskop bestimmt. Die Schalen-Konstruktion der vorliegenden Agglomerate ist im wesentlichen von sphärischer Form. Dies ist aus Mikrobildern zu ersehen, zum Beispiel aus einem dunkelgrundigen Mikrobild der Agglomerate bei 120-facher Vergrösserung und einem Abtast-Elektronen-Mikrobild der Agglomerate bei einer 600-fachen Vergrösserung. Die Schalen-Konstruktion enthält eine Schale und einen davon definierten inneren Raum. Die Schale ist aus Wollastonit-Kristallen zusammengesetzt, die eng miteinander verschachtelt sind, weist aber eine gute Wasserdurchlässigkeit auf. Das Innere der Schale ist hohl oder weist eine spärliche Verteilung von Wollastonit-Kristalle, auf. Diese spezifische Struktur kann aus einem Abtast-Elektronen-Mikrobild eines gebrochenen Agglomerates beobachtet werden. Ferner ist aus dem Elektronen-Mikrobild zu ersehen, dass das Agglomerat eine Anzahl von Kristallen aufweist, die von seiner Oberfläche vorstehen. Die die vorliegenden Agglomerate bildenden Kristalle

sind Wollastonit-Kristalle, die wenigstens 50 Gewichts-Prozent beta-Wollastonit-Kristalle enthalten, bezogen auf das Gesamt-Gewicht der Wollastonit-Kristalle. Es wird bevorzugt, dass die Agglomerate aus nur beta-Wollastonit-Kristallen bestehen, aber eine andere Form von Wollastonit-Kristallen, d.h., alpha-Wollastonit-Kristalle können in einer Menge von bis zu 50 Gewichts-Prozent enthalten sein, bezogen auf das Gesamt-Gewicht der Wollastonit-Kristalle.

Das Verfahren zur Herstellung der Agglomerate ist in dieser Erfindung nicht kritisch. Glücklicherweise können die Agglomerate aus einer spezifischen, wässrigen Aufschlämmung von Xonotlit-Kristallen leicht hergestellt werden. Eine solche Aufschlämmung ist in unserem Patent-Anm.P 1928337.5 offenbart. Zum Beispiel werden die Agglomerate hergestellt durch Trocknen und anschliessendes Brennen der Aufschlämmung bei einer Temperatur von 780 - 1.200°C, vorzugsweise 1.000 bis 1.100°C, um die, die Agglomerate bildenden Xonotlit-Kristalle in Wollastonit-Kristalle umzusetzen. Die wässrige Aufschlämmung von Xonotlit-Kristallen ist dadurch gekennzeichnet, dass nadelähnliche Xonotlit-Kristalle in der Form von zahlreichen Agglomeraten im Wasser dispergiert sind. Die Agglomerate weisen eine im wesentlichen sphärische Schalen-Konstruktion auf, die eine Schale und einen dadurch definierten inneren Raum enthält.

Die Schale ist aus Xonotlit-Kristallen hergestellt, die dreidimensional miteinander verschachtelt sind. Die wässerige Aufschlämmung aus Xonotlit-Kristallen kann zum Beispiel durch Erhitzen unter Röhren einer wässerigen Ausgangs-Aufschlämmung aus kieselhaltigem Material und Kalk unter einem Dampfdruck zubereitet werden. Die Menge des Kalkes relativ zu dem kieselhaltigen Material ist vorzugsweise in dem Molverhältnis von CaO : SiO₂ von zwischen 0,8 : 1 und 1,3 : 1. Die Menge von in der Ausgangs-Aufschlämmung verwendetem Wasser ist in einer solchen Proportion um die wässerige Aufschlämmung aus Xonotlit-Kristallen herzustellen, die ein Gewicht-Verhältnis von Feststoffen zu Wasser von zwischen 1 : 10 und 1: 25 aufweist. Der angelegte Dampfdruck ist vorzugsweise in dem Bereich von 8 bis 50 kp/cm² und die Reaktions-Temperatur ist die Sättigungs-Temperatur unter einem solchen Dampfdruck.

Die aus Xonotlit-Kristallen bestehenden Agglomerate können hergestellt werden durch Trocknen der somit erhaltenen Aufschlämmung von Xonotlit-Kristallen. Wenn die getrockneten Agglomerate bei einer Temperatur von 780 - 1.200°C, vorzugsweise 1.000 - 1.100°C gebrannt werden, werden die, die Agglomerate bildenden Xonotlit-Kristalle in Wollastonit-Kristalle umgesetzt, um Agglomerate von Wollastonit-Kristallen herzustellen. Es ist festgestellt worden, dass während des

Brennvorganges eine wesentliche Veränderung in der Struktur der Agglomerate nicht stattfindet. Die Form der Wollastonit-Kristalle verändert sich in Übereinstimmung mit der Brenntemperatur und der Brennzeit. Bei einer Brenntemperatur von etwa $780 - 1.100^{\circ}\text{C}$ werden beta-Wollastonit-Kristalle selektiv gebildet und bei 1.200°C oder höher alpha-Wollastonit-Kristalle. Temperaturen zwischen 1.100°C und 1.200°C ergeben ein Gemisch aus beta-Wollastonit-Kristallen und alpha-Wollastonit-Kristallen in einem Verhältnis, welches mit der Brennzeit variiert. Deshalb werden in dieser Erfindung die Brenntemperatur und die Brennzeit geeignet bestimmt.

Die Agglomerate von Wollastonit-Kristallen können leicht in einem wässerigen Medium dispergiert werden, um eine wässerige Dispersion herzustellen, in welcher zahlreiche Agglomerate dispergiert sind. Das zu verwendende wässerige Medium ist gewöhnlich Wasser, aber es kann ein Gemisch aus Wasser mit wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Methanol verwendet werden. Die Agglomerate an sich zeigen keine Aktivität, aber wenn sie in einem wässerigen Medium dispergiert sind, werden die Agglomerate in ihren Innenräumen mit dem wässerigen Medium aufgefüllt, dass die wasserdurchlässige Schale des Agglomerates durchdringt und eine spezifische Aktivität an den Tag legt,

d.h. ein geformtes Produkt aus Wollastonit-Kristallen mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit kann erhalten werden lediglich durch Formen und Trocknen der sich ergebenden wässerigen Dispersion. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, dass, wenn die sich ergebende wässerige Dispersion unter Druck geformt wird, die Agglomerate physisch miteinander in eine geformte Masse verbunden werden ohne zusammenzufallen, weil das wässerige Medium ihre Innenräume ausfüllt und dass beim anschliessenden Trocknen die geformte Masse mit den miteinander verbundenen Agglomeraten getrocknet wird, um ein geformtes Produkt herzustellen, welches einen hohen Grad von mechanischer Festigkeit aufweist. Wenn der Druck bei dem Formvorgang zunimmt, wird das wässerige Medium allmählich von den Agglomeraten entfernt, um eine zusammengepresste geformte Masse zu ergeben. Somit hängt die Fülldichte des geformten Produktes von dem für das Formen angelegten Druck ab. Die Menge des zu verwendenden Wassers ist wenigstens von einem derartigen Ausmass, das erforderlich ist, um die Räume im Inneren der Agglomerate auszufüllen. Gewöhnlich ist die Menge des Wassers 3 - 25 mal, vorzugsweise etwa 10 - 15 mal dem Gesamtgewicht des Feststoffes. Einfach durch Formen und Trocknen kann die wässerige Dispersion zu einem geformten Produkt von Wollastonit-Kristallen hergestellt werden, das von niedriger Fülldichte ist und hohe mechanische Festigkeit aufweist. Die wässerige Dispersion braucht nicht notwendigerweise

derart zu sein, dass alle Wollastonit-Kristalle darin Agglomerate von bis zu 150μ Durchmesser bilden, aber sie kann eine gewisse Menge von Agglomeraten enthalten, die grösser als 150μ sind. Meine Forschungen haben gezeigt, dass wenn die aus Einzelteilen bestehenden Agglomerate von bis zu 150μ für wenigstens 40 Gewichts-Prozent aller Wollastonit-Kristalle in der Dispersion verantwortlich sind, die Dispersion ein leichtes und mechanisch festes, geformtes Produkt ergibt, wenn es lediglich geformt und getrocknet wird. Ich habe auch festgestellt, dass besonders gute Ergebnisse mit einer Dispersion erzielt werden, in welcher Agglomerate von bis zu 150μ Durchmesser 90 - 100 Gewichts-Prozent aller Wollastonit-Kristalle darin ausmachen. Ferner haben meine Forschungen offenbart, dass, wenn wenigstens 50 Gewichts-Prozent der die Agglomerate bildenden Wollastonit-Kristalle beta-Wollastonit-Kristalle sind, es gleichermassen möglich ist, ein mechanisch festes, geformtes Produkt mit einer niedrigen Schüttdichte einfach durch Formen und Trocknen zu erzielen.

Verschiedene verstärkende Materialien können der wässerigen Dispersion dieser Erfindung zugesetzt werden, um die Eigenschaften des sich ergebenden, geformten Produktes zu verbessern. Um die mechanische Festigkeit des sich ergebenden geformten Produktes zu verbessern, können zum Beispiel anorganische und/oder organische Fasern verwendet werden.

Beispiele von anorganischen Fasern sind Asbest, Basalt-Wolle, Glasfaser, etc. Beispiele von organischen Fasern sind Holzstoff, Holzpulver, Polyamid-Faser, Polyester-Faser, etc. Diese Fasern werden in einer Menge von etwa 2 - 25 Gewichts-Prozent verwendet, vorzugsweise etwa 2 - 15 Gewichts-Prozent, bezogen auf das Gesamt-Gewicht der Feststoffe in der Dispersion. Um dem gewünschten, geformten Produkt ferner verbesserte Wärmebeständigkeit zu verleihen, können Tonerden, wie beispielsweise Betonit, Kaolin, Pyrophyllit, feuerfester, plastischer Ton, etc. zugesetzt werden. Gewöhnlich werden diese Tonerden in einer Menge von etwa 5 - 100 Gewichts-Prozent verwendet, vorzugsweise etwa 8 - 30 Gewichts-Prozent, bezogen auf das Gesamt-Gewicht der Feststoffe in der Dispersion. Ferner können der Dispersion dieser Erfindung auch Zemente zugesetzt werden in einer Menge von etwa 3 - 20 Gewichts-Prozent, vorzugsweise etwa 5 - 15 Gewichts-Prozent, bezogen auf das Gesamt-Gewicht der Feststoffe in der Dispersion, wodurch Oberflächenhärte und Dichte des gewünschten geformten Produktes erhöht werden. Nur ein oder wenigstens 2 dieser verstärkenden Materialien werden verwendet.

Bei dem Herstellen eines geformten Produktes aus der wässerigen Dispersion dieser Erfindung wird die Dispersion zuerst in eine gewünschte Gestalt geformt, wie beispielsweise ein Block, ein Rohr, eine Platte, eine Säule und dgl. gewünschte Form, und getrocknet, um im wesentlichen ungebundenes Wasser zu entfernen. Zum Formen sind verschiedene Formverfahren anwendbar,

509813/0480

aber das Filterformen wird bevorzugt angewendet. Das Filterformen enthält das Einbringen der vorliegenden Dispersion in eine Matrize, die eine gewünschte Form und eine Anzahl von kleinen Löchern aufweist und das Pressen der Dispersion durch einen Stempel, um überschüssiges Wasser zu entfernen, bis eine selbsttragende Masse gebildet ist. Ferner in dem Fall einer Dispersion, die Holzstoff enthält, wird die Dispersion zu einer dünnen Lage ausgebildet, welche dann mittels einer Papiermaschine zu einem geformten Produkt in Bogenform gepresst und getrocknet wird, um ein Fertig-Erzeugnis zu erhalten. Das Trocknen kann bei atmosphärischem Druck und atmosphärischer Temperatur ausgeführt werden, aber ein verminderter Druck kann angewendet werden, um das Trocknen zu beschleunigen.

Das somit erhaltene, geformte Produkt ist gekennzeichnet durch eine spezifische Struktur, die Agglomerate enthält, welche miteinander verbunden und in der Richtung des zum Formen angewandten Druckes gepresst sind. Die Agglomerate bei dem vorliegenden geformten Produkt werden nämlich infolge des bei dem Formvorgang angelegten Druckes mehr oder weniger in wenigstens einer Richtung gepresst. Da die Agglomerate an sich von beträchtlicher Festigkeit sind, werden sie nicht vollständig zerdrückt, sofern sie nicht einem übermäßig

grossen Formdruck ausgesetzt werden. Im allgemeinen hängt die Fülldichte des geformten Produktes hauptsächlich von dem Druck ab, der für das Formen angewendet wird, d.h., ein niedriger Formdruck ergibt eine niedrigere Fülldichte und ein hoher Formdruck eine grössere Fülldichte. Deshalb besteht ein geformtes Produkt, das eine niedrige Dichte aufweist, aus Agglomeraten, welche gepresst aber nicht zerdrückt sind. Tatsächlich wenn die gebrochene Oberfläche eines geformten Produktes mit einer niedrigen Fülldichte vergrössert und durch ein optisches Mikroskop oder abtastendes Elektronen-Mikroskop betrachtet wird, werden die Agglomerate festgestellt, das geformte Produkt zu bilden, da sie miteinander verschachtelt sind. Dies kann auch festgestellt werden durch Betrachten einer Durchstrahlungs-Fotographie, die einen dünnen Abschnitt des geformten Produktes zeigt und im rechten Winkel zur Pressrichtung zum Zeitpunkt des Formens aufgenommen ist. Geformte Produkte mit einer niedrigen Fülldichte von bis zu $0,45 \text{ g/cm}^3$ weisen eine ausreichende mechanische Festigkeit und ausgezeichnete Wärmeisolations-Eigenschaft auf und sind deshalb als ein wärmeisolierendes Material verwendbar. Bei einem geformten Produkt gemäss der vorliegenden Erfindung mit einer hohen Fülldichte mag es schwierig sein, die Agglomerate in einer vergrösserten Fotographie oder Durchstrahlungs-Fotographie zu identifizieren, jedoch beim Beugen durch Röntgenstrahlen weist ein solches geformtes Produkt eine

besondere Ausrichtung auf, die zeigt, dass die das geformte Produkt bildenden Agglomerate stark in der Richtung des beim Formvorgang angelegten Druckes zusammengepresst sind.

Die Merkmale dieser Erfindung werden aus den im folgenden angegebenen Beispielen offensichtlich gemacht, in welchen sich alle Teile auf das Gewicht beziehen.

Beispiel 1

Zu 1.200 Teilen Wasser wurden 49 Teile ungelöschter Kalk zum Löschen zugesetzt und der sich daraus ergebenden Lösung von gelöschtem Kalk wurden 51 Teile von silicium-haltigem durch ein Sieb einer Maschenweite von 325 gebrachter Sand unter Rühren zugesetzt, der 97 Gewichts-Prozent SiO_2 enthält, wodurch eine wässrige Ausgangs-Aufschlämmung erhalten wurde, die gelöschten Kalk und siliciumhaltigen Sand enthält. Die Aufschlämmung wurde in einen Autoklaven gebracht und unter Rühren auf $191 - 198^\circ\text{C}$ und einem Dampfdruck von $12 - 14 \text{ kp/cm}^2$ vier Stunden lang erhitzt, wo-durch eine wässrige Aufschlämmung erhalten wurde, die zahlreiche aus Xonotlit-Kristallen bestehende Agglomerate enthielt. Durch Röntgenstrahlen-Beugung wurden die Kristalle als Xonotlit-Kristalle festgestellt. Ein Dunkelfeld-Mikrobild der sich erhaltenen Aufschlämmung bei einer 120-fachen

Vergrösserung und ein Elektronen-Mikrobild bei 13000-facher Vergrösserung zeigen, dass die somit erhaltene Aufschlämmung zahlreiche in dem Wasser dispergierte Agglomerate enthielt und die Agglomerate von im wesentlichen sphärischer Form einen Durchmesser von 40 bis 150 μ aufwiesen und aus nadelähnlichen Xonotlit-Kristallen hergestellt waren, die dreidimensional miteinander verschachtelt waren.

Die sich daraus ergebende Aufschlämmung wurde dann getrocknet, um getrocknete Agglomerate von Xonotlit-Kristallen zu erhalten. Die getrockneten Agglomerate wurden in einem elektrischen Ofen bei $1.000 \pm 10^{\circ}\text{C}$ drei Stunden lang gebrannt, wodurch Xonotlit-Kristalle in beta-Wollastonit-Kristalle überführt wurden, um Agglomerate von beta-Wollastonit-Kristallen herzustellen. Während des Brennvorganges wurden im wesentlichen kein Zusammenbrechen und Schrumpfen der Agglomerate beobachtet. Durch Röntgenstrahlen-Beugung wurde bestätigt, dass die sich ergebenden Agglomerate aus beta-Wollastonit-Kristallen bestehen.

Die Mikrobilder der Agglomerate sind in den beigefügten Fig.1 - 4 dargestellt, worin:

Fig.1 ein Dunkelfeld-Mikrobild derselben bei 120-facher Vergrösserung darstellt;

Fig.2 ein Elektronenmikrobild derselben bei 13.000-facher Vergrösserung darstellt;

509813/0480

Fig.3 ein Abtast-Elektronen-Mikrobild derselben bei
600-facher Vergrösserung darstellt und

Fig.4 ein Abtast-Elektronen-Mikrobild von einem gebrochenen
Agglomerat bei 1.000-facher Vergrösserung darstellt.

Aus den obigen Mikrobildern geht hervor, dass die somit erhaltenen Agglomerate in einer im wesentlichen sphärischen Schalen-Konstruktion sind, die einen Durchmesser von 10 - 150 μ aufweisen. Insbesondere Fig. 3 und 4 zeigen, jedes Agglomerat weist eine im wesentlichen sphärische Schalen-Konstruktion auf, die eine Schale und einen davon definierten Innenraum enthält und der Hülse einer Edelkastanie sehr ähnelt. Die Schale ist aus nadelähnlichen beta-Wollastonit-Kristallen hergestellt, die dreidimensional eng miteinander verschachtelt sind.

Die Agglomerate von somit erhaltenen beta-Wollastonit-Kristallen wurden zusammen mit in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Zusätzen in Wasser distergiert, um wässrige Dispersionen herzustellen, die zahlreiche darin dispergierte Agglomerate enthalten. Die Menge von verwendetem Wasser betrug das Zehnfache des Gesamt-Gewichtes der darin enthaltenen Feststoffe.

Tabelle 1

Probe Nr.	Zusätze (Gewichts-Prozent)			
	Ton	Asbest	Glasfaser	Bindemittel
1	Bentonit 17	7	-	-
2	Kaolin 10	5	-	-
3	Kaolin 10	5	-	-
4	Bentonit 10	-	5	2
5	Bentonit 10	-	5	2

+
Fussnote: Der Betrag der beigemengten Zusätze ist in Gewichts-Prozent angegeben, bezogen auf das Gesamt-Gewicht der Feststoffe.

Die somit erhaltene Dispersion wurde in eine Matrize mit zahlreichen Löchern gebracht und durch einen Stempel gepresst, um eine geformte Masse herzustellen. Die geformte Masse wurde aus der Matritze entfernt und in einem luftgeheizten Ofen bei 190°C getrocknet.

Ein Abtast-Elektronen-Mikrobild der gebrochenen Fläche des

getrockneten Produktes zeigt, dass das Produkt aus einer Anzahl von miteinander verbundenen Agglomeraten gebildet war.

Die mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit der Produkte sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2

Probe Nr.	<u>Nach der Herstellung</u>		<u>Nach 3-stündigem Brennen</u> +	
	Fülldichte (g/cm ³)	Biegefestig- keit (kp/cm ²)	Koeffizient der linearen Kontraktion(%)	Biegefestig- keit (kp/cm ²)
1	0.18	4.0	0.2	4.3
2	0.20	6.3	0.1	6.8
3	0.54	34.5	0.4	37.8
4	0.20	7.5	0.0	3.7
5	0.37	23.1	0.3	17.0

Fussnote + : Die Eigenschaften nach dem Brennen sind jene der Proben Nr. 1 - 3, die bei 1950°C drei Stunden lang gebrannt wurden und jene der Proben Nr. 4 - 5, drei Stunden lang bei 1.000°C gebrannt.

Beispiel 2

Die auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 erhaltenen getrockneten Agglomerate von Xonotlit-Kristallen wurden drei Stunden

2344773

lang bei $1.150 \pm 10^{\circ}\text{C}$ gebrannt. Durch Röntgenstrahlen-Beugung wurde für die sich daraus ergebenden Agglomerate festgestellt, dass eine überwiegende Menge aus beta-Wollastonit bestand und eine kleinere Menge aus alpha-Wollastonit. Dieselben Ergebnisse wie in Fig. 1 - 4 wurden aus einem Dunkelfeld-Mikrobild, Elektronen-Mikrobild und Abtast-Elektronen-Mikrobild der Agglomerate beobachtet.

Die somit erhaltenen Agglomerate wurden in Wasser dispergiert, zu welchem die in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Zusätze beigemengt wurden. Die sich daraus ergebenden Dispersionen wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 geformt und getrocknet, um geformte Produkte mit ⁱⁿ der folgenden Tabelle 3 angegebenen physikalischen Eigenschaften herzustellen.

2344773

Tabelle 3

Probe Nr.	Zusätze (Gewichts-Prozent)		Nach der Herstellung		Nach dem Brennen	
	Bentonit	Asbest	Fülldichte (g/cm ³)	Biegefestigkeit (kp/cm ²)	Koeffizient der linearen Kontraktion (%)	Biegefe- stigkeit (kp/cm ²)
6	10	7	0.32	3.6	0.1	4.5
7	17	7	0.53	14.3	0.5	21.7

Fuss-Note +1 Die Menge der Zusätze ist in Gewichts-Prozent angegeben, bezogen auf das Gesamt-Gewicht der Feststoffe.

- +2 Die Eigenschaften nach dem Brennen sind jene der drei stundenlang bei 1.100°C gebrannten Produkte.

2344773

Beispiel 3

560 Teilen Wasser wurden 47 Teile ungelöschter Kalk zum Löschen zugesetzt und der sich daraus ergebenden Lösung von gelöschtem Kalk wurden 53 Teile von in 320 Teilen Wasser dispergiertem, siliciumhaltigen Material zugesetzt. Das verwendete siliciumhaltige Material war ein Nebenprodukt, erhalten bei der Herstellung von metallischem Silicium und enthielt amorphe Kieselsäure als ein Hauptbestandteil mit einem SiO_2 -Gehalt von 92 Gewichts-Prozent, wobei dessen durchschnittliche Partikel-Grösse $0,2 \mu$ betrug. Das Gemisch wurde mit 1.520 Teilen Wasser verdünnt und die sich daraus ergebende wässerige Aufschlämmung wurde in einen Autoklaven gebracht und unter Rühren bei einem Dampfdruck von 12 kp/cm^2 acht Stunden lang auf 191°C erhitzt. Dies ergab eine wässerige Aufschlämmung, die zahlreiche Agglomerate mit einem Durchmesser von $3 - 30 \mu$ enthielt und aus Xonotlit-Kristallen bestand, die dreidimensional miteinander verschachtelt waren.

Die sich daraus ergebende Aufschlämmung wurde getrocknet, um getrocknete Agglomerate zu erhalten. Die getrockneten Agglomerate wurden dann drei Stunden lang auf 1.000°C erhitzt, wodurch Agglomerate von beta-Woëlastonit-Kristallen erhalten wurden. Dieselben Ergebnisse wie in Beispiel 1 wurden auf einem Dunkelfeld-Mikrobild, Elektronen-Mikrobild und Abtast-Elektronen-Mikrobild der Agglomorate beobachtet.

Die somit erhaltenen Agglomerate wurden im Wasser distergiert, welchem in der folgenden Tabelle 4 angegebene Zusätze beigemengt wurden. Die sich daraus ergebenden Dispersionen wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 geformt und getrocknet, um geformte Produkte mit in der folgenden Tabelle 4 angegebenen physikalischen Eigenschaften herzustellen.

Tabelle 4

Probe Nr.	Zusätze (Gewichts-Prozent) +1	Nach der Herstellung		Nach dem Brennen .+2	
		Bentonit	Glasfaser Bindemittel	Fülldichte (g/cm ³)	Biege- festigkeit (kp/cm)
8	-	6	3	0.19	3.8
9	10	3	2	0.19	6.0
10	10	3	2	0.37	15.0
					18.2

125.

Fuss-Note: +1 Die Menge der Zusätze ist in Gewichts-Prozent angegeben, bezogen auf das Gesamt-Gewicht der Feststoffe.

+2 Die Eigenschaften nach dem Brennen sind jene der Produkte, die bei 1.000°C drei Stunden lang gebrannt sind.

2344773

- Patent-Ansprüche -

509813 / 0480

P a t e n t - A n s p r ü c h e

1. Agglomerat von Wollastonit-Kristallen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass es eine im wesentlichen sphärische Schalen-Konstruktion aufweist, mit einem Durchmesser von bis zu 150 μ und eine Schale enthält und einen davon definierten inneren Raum, die Schale aus Wollastonit-Kristallen hergestellt ist, die wenigstens 50 Gewichts-Prozent beta-Wollastonit-Kristalle enthalten, die dreidimensional miteinander verschachtelt sind.
2. Agglomerat nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , dass der Durchmesser in dem Bereich von 3 - 150 μ liegt.
3. Agglomerat nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , dass der Durchmesser in dem Bereich von 30 - 90 μ liegt.
4. Agglomerat nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , dass die Wollastonit-Kristalle nur beta-Wollastonit-Kristalle sind.
5. Wässrige Dispersion zum Herstellen eines geformten Produktes aus Wollastonit-Kristallen, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , dass die zahlreichen in Anspruch 1 beanspruchten Agglomerate in Wasser despergiert sind.

2344773

6. Wässerige Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Wassers wenigstens so gross wie erforderlich ist, um den Innenraum des Agglomerates aufzufüllen.

7. Wässerige Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Wassers in dem Bereich von 3 - 25mal dem Gesamt-Gewicht der Feststoffe ist.

8. Wässerige Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Wassers in dem Bereich von 10 - 15 mal dem Gesamt-Gewicht der Feststoffe ist.

9. Wässerige Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner wenigstens ein verstärkendes Material enthält.

10. Wässerige Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner wenigstens eine der anorganischen und organischen Fasern enthält.

11. Wässerige Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner wenigstens einen Ton enthält.

12. Wässerige Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner wenigstens ein

Bindemittel enthält.

13. Verfahren zur Herstellung eines geformten Produktes aus Wollastonit-Kristallen, dadurch gekennzeichnet, dass die in einem der Ansprüche 5 - 12 beanspruchte wässrige Dispersion geformt und getrocknet wird.

14. Geformtes Produkt aus Wollastonit-Kristallen, dadurch gekennzeichnet, dass das durch das in Anspruch 13 beanspruchte Verfahren hergestellt ist.

-29-
Leerseite

2344773

-34-

Fig. 1

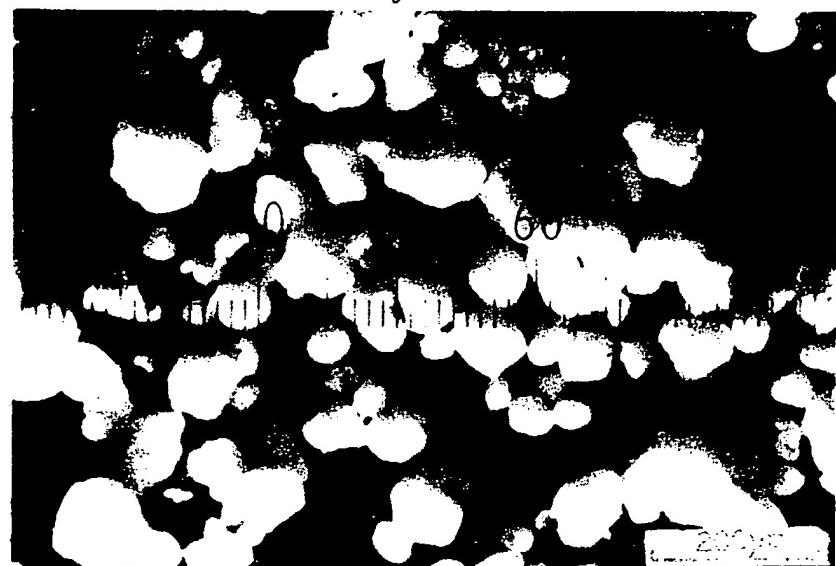


Fig. 2



001E 33-24 AT: 05.03.1973 OT: 27.03.1975

509813/0480

- 30 .

Fig. 3

2344773

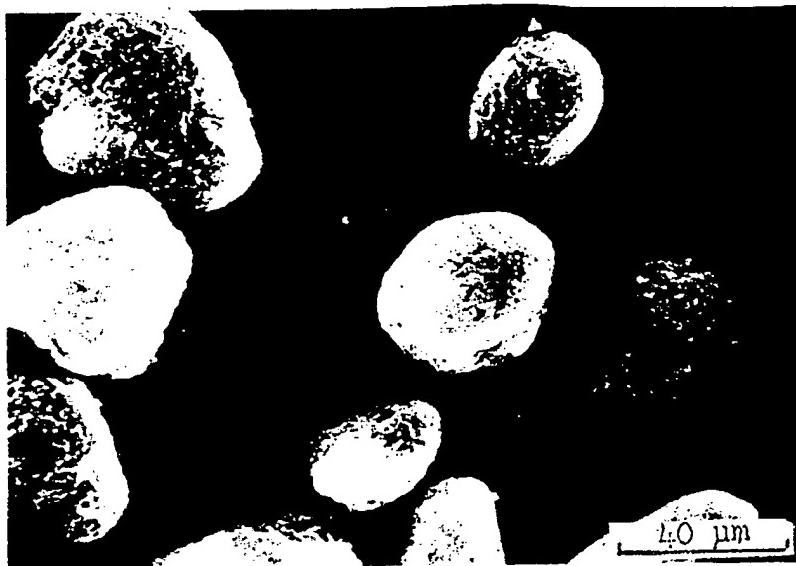


Fig. 4



509813/0480